Aus dem chemischen Institut der Universität
Breslau.

Über wässerige Zinnchloridlösung.

Inaugural-Dissertation,

welche

nebst den beigefügten Thesen

mit Genehmigung der hohen

philosophischen Fakultät der Königl. Universität Breslau

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

am Donnerstag, den 31. Juli 1902, mittags 12½ Uhr

in der Aula Leopoldina

öffentlich verteidigen wird

Wladimir v. Kowalevsky.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Opponenten:

Herr cand. phil. **George Rudorf,**
Herr Dr. phil. **Hans Riesenfeld.**

Breslau
Buchdruckerei H. Fleischmann.
1902.

Meinen Eltern

Diese Arbeit wurde im Sommersemester 1898 im physikalisch-chemischen Institut der Universität Göttingen auf Anregung von Herrn Professor Abegg begonnen, und im Sommer 1899 im chemischen Institut der Universität Breslau unter der Leitung desselben beendigt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Abegg, für die mir jederzeit, sowohl in Göttingen, wie in Breslau zuteil gewordene Hilfe meinen tiefgefühlten Dank auszusprechen. Auch den Direktoren der beiden Institute, Herrn Professor Dr. Nernst und Geheimrat Professor Dr. Ladenburg, bin ich zu grossem Dank verpflichtet.

Ueber die Natur des Zinntetrachlorids und insbesondere seiner wässerigen Lösungen ist trotz mannigfacher Beobachtungen noch nichts mit Sicherheit bekannt, was ein auf zielbewussten physikalisch-chemischen Messungen fussendes Urteil gestattete.

Ich wurde durch Herrn Prof. Dr. Abegg veranlasst, das physikalisch-chemische Studium der wässerigen $SnCl_4$-Lösungen zu unternehmen, nachdem Herr Prof. Dr. Lorenz durch vorläufige Messungen der elektrischen Leitfähigkeit dieser Lösungen die interessante Thatsache festgestellt hatte, das die fraglichen Lösungen im allgemeinen gar keine Gleichgewichtzustände repräsentieren, sondern in einer mit der Zeit mehr oder weniger schnellen Veränderung begriffen seien, deren Gleichgewichtzustand unter Umständen Monate und Jahre zu seiner Ausbildung erfordern kann.

Die langsame Reaktion zwischen Zinnchlorid und Wasser, welche man a priori als eine Hydrolyse nach der Formel

$$SnCl_4 + 4H_2O = Sn(OH)_4 + 4HCl$$

anzusprechen geneigt sein wird — den Zinnchloridlösungen gelten als identisch einem Gemisch von Zinnsäure und Salzsäure[1]) —, diese langsame Reaktion beansprucht ein be-

[1]) Siehe Dammer, Handbuch II, 1, 663.

besonderes Interesse deshalb, weil sie ganz im Gegensatz zu allen anderen anorganischen Reaktionen nicht unmessbar schnell verläuft, so dass der Schluss[1]) gestattet erscheint, dass die diese Reaktion bedingenden Ionen in äusserst geringer Menge vorhanden seien. Gestützt wird diese Annahme einer minimalen Ionenspaltung des $SnCl_4$ durch die Erfahrung, dass weder reines Zinnchlorid — wie schon bekannt —, noch auch seine wässerigen Lösungen, ehe die Hydrolyse merklich eingetreten, nach meinen Beobachtungen irgend eine messbare Leitfähigkeit zeigen. Auch das dielektrische Verhalten des reinen $SnCl_4$ spricht hierfür, welches in Göttingen von Herrn Prof. Dr. Seitz auf Veranlassung von Herrn Prof. Abegg geprüft wurde, indem es eine Dielektrizitätskonstante zwischen 2 und 3 ergab[2]), und nur eine Leitfähigkeit von der minimalen Grössenordnung derjenigen des Benzols zeigte.

Diese mangelnde Leitfähigkeit der unzersetzten $SnCl_4$-Lösungen im Gegensatz zu dem gut leitenden Produkte HCl der Hydrolyse ergab eine erste Prüfungsmethode für die Messung der vor sich gehenden Reaktion, aus deren Geschwindigkeit man hoffen durfte, über ihre Ordnung, d. h. die Anzahl der reagierenden Molekeln, und somit den Reaktionsmechanismus Aufschluss zu erhalten, einen Aufschluss, der um so verlockender erschien, als an der Reaktion ein Kolloïd, die Zinnsäure, beteiligt ist, und über die aktive Masse von Kolloiden noch nichts bekannt ist.

---

[1]) Nach Abegg: „Das Verhältnis von anorganischer und organischer Chemie aus physikalisch-chemischem Gesichtspunkt“; Antrittsvorlesung, Breslau 1899 (Göttingen, Vandenhoeck u. Ruprecht); sowie Abegg und Bodländer, Z. anorg. Chem. (1899) 20, 495.

[2]) Nach mündlicher Mitteilung.

Es wurde also zunächst die Zunahme der

Leitfähigkeit von $SnCl_4$-Lösungen

mit der Zeit untersucht.

Die von Herrn Prof. Lorenz mir gütigst zur Verfügung gestellten Messungen hatten ihn bereits zu folgenden zwei Erfahrungen geführt:

1. „Die Aenderungen der Leitfähigkeit ist um so grösser, je konzentrierter die Lösung ist"; dagegen ist

2. „die Geschwindigkeit der Aenderung der Leitfähigkeit um so grösser, je verdünnter die Lösung ist".

Satz 1 ergiebt sich aus 2 als wahrscheinliche Folge, wenn man annimmt, dass bei verdünnteren Lösungen vom Mischen des $SnCl_4$ nnd H_2O an bis zum Beginn der Leitfähigkeitsmischung bereits der grösste Teil der Reaktion vorüber ist.

Die folgenden Versuche wurden mit Lösungen angestellt, die aus Wasser und einem zwischen 112—114° fraktionierten $SnCl_4$ dargestellt wurden. Geringer Wasserzusatz bildet leicht schmelzbare Hydrate, von denen solche bis $9H_2O$ bekannt sind. Dieselben leiten in flüssigem Zustande den elektrischen Strom nicht, und scheinen in messbaren Zeiträumen keine hydrolytische Zersetzung zu erleiden. Erst bei grösseren Wassermengen beginnt die Hydrolyse merkliche Geschwindigkeiten anzunehmen.

Die in folgender Tabelle I angeführten Versuche zeigen gleichzeitig den Einfluss der Temperatur auf die Geschwindigkeit der Leitfähigkeitszunahme, indem von jeder Lösung ein Teil bei 18°, ein anderer bei 50° gehalten wurde. Zur Leitfähigkeitsmessung wurden auch die Proben der auf 50° gehaltenen Lösungen auf 18° abgekühlt, so dass die Leit-

fähigkeiten beider Teile direkt vergleichbar sind. Bei dem langsamen Reaktionsverlauf bedingt die kurze Abkühlungszeit der 50°-Lösungen keine merkliche Entstellung des Reaktionsbildes. In der Tabelle sind als K_0 die sofort nach dem Mischen beobachteten Leitfähigkeiten angeführt. Die im Verlauf der Reaktion sich ergebenden Leitfähigkeiten sind unter den bei dieser Reaktion herrschenden Temperaturen tabelliert. Alle Leitfähigkeiten, hier wie im folgenden, sind in Ohm^{-1} cm^{-1} berechnet [1])

Tabelle I.

1 ccm $SnCl_4$ + 100 ccm H_2O.

Std.	$K_0 = 0.0888$ 18°	50°
24	0.0948	0.1025
48	0.101	0.1045
72	0.1025	0.1045
120	0.10255	0.1045
288	0.103	0.1045

2.5 ccm $SnCl_4$ + 100 ccm H_2O

Std.	$K_0 = 0.1432$ 18°	50°
24	0.182	0.226
48	0.196	0.236
76	0.203	0.238
95	0.210	0.240
120	0.211	0.241
408	0.224	0.243

5 ccm $SnCl_4$ + 100 ccm H_2O.

Std.	$K_0 = 0.135$ 18°	50°
24	0.178	0.278
48	0.195	0.290
72	0.215	0.308
96	0.220	0.309
120	0.227	0.310
480	0.250	0.340

[1]) Vergl. Kohlrausch u. Heilborn: "Leitvermögen etc." (Leipzig 1898.)

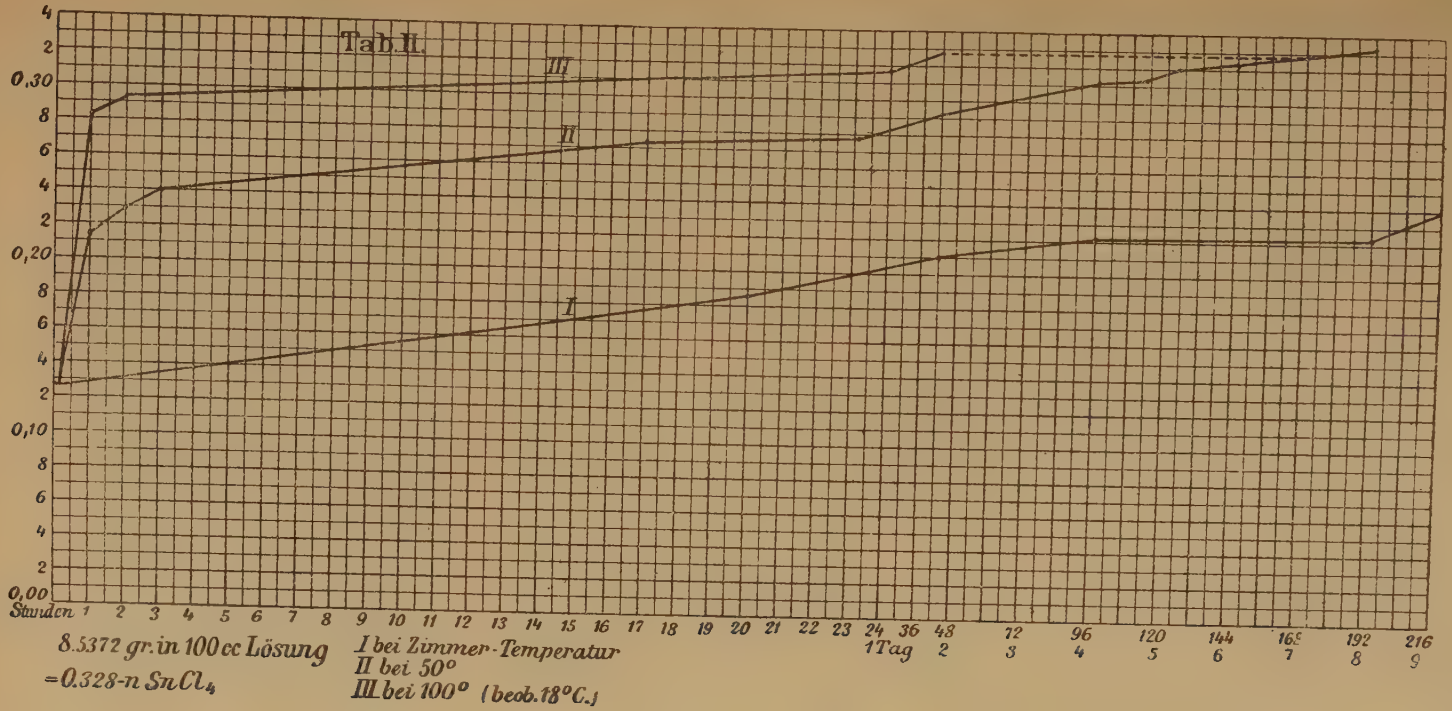
Bezüglich der Reaktiongeschwindigkeit folgt aus diesen Versuchen in Bestätigung der Erfahrungen von Prof. Lorenz die beschleunigende Wirkung der Verdünnung, sowie die, wie zu erwarten, gleiche Wirkung der Temperaturerhöhung. Noch einen weiteren wichtigen Schlnss üer den Temperatureinfluss gestattet die folgende Tabelle II und Kurvenzeichnung, die den Vergleich einer 0.328-norm.$SnCl_4$-Lösung (8.537 g in 100 ccm) bei Zimmertemperatur (Kurve I) 5^{e0} (Kurve II) und 100^0 (Kurve III) bietet

Tabelle II.

0.328 n. $SnCl_4$ (8.537g in 100 ccm). $K_0 = 0.1294$.

Std.	18^0	Std.	50^0	Std.	100^0
		1	0.2125	1	0.282
		2	0.229	2	0.293
		3	0.241		
20	0.186	17	0.274	18	0.311
		23	0.277	24	0.316
		25	0.285		
42	0.210	40	0.292	42	0.326
		88	0.308	90	0.328
96	0.220	96	0.312		
		112	0.314		
		124	0.220		
		150	0.326		
		166	0.328		
192	0.221(?)	190	0.332		
216	0.241				

(Kurventabeile II siehe S. 5.)


Tab. II.
III
II
I
0,30
0,20
0,10
0,00
Stunden 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 36 48 72 96 120 144 165 192 216
1 Tag 2 3 4 5 6 7 8 9
8.5372 gr. in 100 cc Lösung
=0.328-n $SnCl_4$
I bei Zimmer-Temperatur
II bei 50°
III bei 100° (beob. 18° C.)

Man bemerkt zunächst in dem Anfang der Kurven den grossen Einfluss der Temperatur, und sieht, dass die Lösung bei 100° innerhalb 2 Tagen den Endzustand der Reaktion erreicht hat, während ein solcher Endzustand bei 50° noch nach 8 Tagen nicht vorhanden ist. Die Leitfähigkeit dieser letzteren Lösung ist aber trotz noch nicht erreichtem Grenzzustande bereits höher als die dem Endzustande bei 100° entsprechende. Daraus lässt sich folgern:

Der Endzusand der Reaktion von $SnCl_4$ mit H_2O bei 100° ist nicht derjenige der völligen Umwandlung in $Sn(OH_4)$ und HCl, sondern die Reaktion führt zu einem Gleichgewicht zwischen

$$SnCl_4 + 4H_2O \rightleftharpoons Sn(OH)_4 + 4HCl.$$

Dieses Gleichgewicht wird durch Temperturänderung in dem Sinne verschoben, dass bei höherer Temperatur die Hydrolyse weniger weit geht, als bei tieferer, d. h. im Gleichgewicht bei höherer Temperatur mehr $SnCl_4$, bei tieferer mehr HCl vorhanden ist.

Nach einem bekannten Grundsatz der Thermodynamik ist die Wärmetönung derart, dass die durch Temperaturerhöhung verursachte Reaktion eine Wärmeabsorption zur Folge hat; da das bei höherer Temperatur bestehende Gleichgewicht mehr $SnCl_4$ enthält, so geht bei Temperatursteigerung die Reaktion $Sn(OH)_4 + 4HCl \rightarrow SnCl_4 + 4H_2O$ vor sich und ist die wärmeabsorbierende, oder umgekehrt: die Hydrolyse des $SnCl_4$ muss eine positive Wärmetönung besitzen. Die Erfahrung hat dies längst als richtig bestätigt, so dass man umgekehrt aus der bekannten Wärmetönung den gefundenen Sinn der Verschiebung des Gleichgewichts hätte voraussagen können.

Der Endzustand der Lösung von Tabelle II für 18° liegt nach dem eben gesagten zweifellos noch jenseits dessen für 50°; ein Blick auf die Kurven lehrt, dass derselbe zu seiner Ausbildung eine enorme Zeit beansprucht, weshalb es auch nicht gelang, denselben zu konstatieren. Bei 100° bildete die Lösung sofort einen Niederschlag, bei 50° erschien ein solcher nach einigen Stunden, während bei 18° während der Beobachtungszeit die Lösung klar blieb. Daraus muss man schliessen, dass die Koagulation der zuerst kolloïdgelösten Zinnsäure nicht allein von ihrer Konzentration in der Lösung abhängt, sondern auch von der Temperatur, so dass durch deren Erhöhung das Ausfallen befördert wird.

Es wurde nun zunächst versucht, aus den Reaktionsgeschwindigkeiten einen Schluss auf den Reaktionsmechanismus zu ziehen, und es wurde versuchsweise zur Berechnung die vereinfachende Annahme gemacht, dass in der im obigen zwar als umkehrbar (unvollständig) ermittelten Reaktion

$$SnCl_4 + 4H_2O \rightleftarrows Sn(OH)_4 + 4HCl$$

die Gegenreaktion zwischen Zinnsäure und Salzsäure vernachlässigt werden dürfe. Diese Vernachlässigung ist natürlich um so weniger statthaft, je weniger vollständig die Reaktion ist, je mehr $SnCl_4$ also unverändert bleibt und im Gleichgewicht vorhanden ist, denn sie entspricht in aller Strenge nur der vollständigen Reaktion im Sinne obiger Gleichung.

Wie weit die besagte Annahme zutrifft, würde also aus der Kenntnis der $SnCl_4$-Konzentration im Gleichgewicht ohne weiteres hervorgehen, wir werden jedoch später sehen, dass gerade die Ermittelung der Gleichgewichts-Konzentrationen hier von erheblicher Schwierigkeit ist. Es könnte

daher umgekehrt der unter obiger Annahme errechnete Reaktionsgeschwindigkeitskoëffizient k durch seine mehr oder minder grosse Konstanz zeigen, ob die Reaktion der Vollständigkeit mehr oder minder nahe ist. Sei nämlich die Anfangskonzentration von $SnCl_4$ gleich a, gemessen durch die Differenz der Leitfähigkeiten im Gleichgewicht und beim Anfang, ihre durch die Leitfähigkeitszunahme in t Stunden gemessene Verminderung x, und nimmt man, was mit Annäherung zutrifft[1]), die aktive Masse des Wassers bei nicht zu hohen $SnCl_4$-Konzentrationen als konstant an, so muss

$$\frac{1}{t}\ln\frac{a}{a-x}=\frac{1}{t_2-t_1}\ln\frac{a-x_1}{a-x_2}=\text{konst.}$$

sein, denn es ändert sich nur die Konzentration der $SnCl_4$-Molekeln, was einer Reaktion erster Ordnung entspricht. Dass diese Formel auch für unvollständige Reaktionen anwendbar ist, wenn der Gleichsgewichtzustand nur dem Ende einigermassen naheliegt, zeigt ihre Brauchbarkeit zur Darstellung der Katalyse der Ester durch Säuren[2]), die auch nicht ganz vollständig verläuft.

---

[1]) Nach Nernst, Zeitschr. phys. Chem. (1893) **11**, 345 und Theoret. Chem. (2. Aufl. 1898) S. 430 und 596 ist die aktive Masse des Wassers als Lösungsmittel seinem Dampfdruck proportional, und dessen Erniedrigung ist für n.-Lösung (ein gelöstes Mol) ca. 2% gegen reines Wasser: allerdings kommt nach obiger Reaktionsgleichung die Masse des Wassers in die 4. Potenz, wenn 4 Mol. H_2O reagieren, und durch die entstehende dissoziierte HCl wird der Dampfdruck stärker erniedrigt, woraus sich die Gültigkeitsgrenzen der gemachten Annahme entnehmen lassen.

[2]) Ostwald, Journ. prakt. Chem. (1883) **28**, 449 u. Lehrb. d.allg. Chem. II, 2, 205. Lpzg. 1896.

Zur Berechnung wurde folgende Versuchsreihe, Tabelle III, ausgeführt.

Tabelle III.

$SnCl_4$ 0.433-norm. bei Zimmertemperatur.

Reaktionsdauer t in Stunden	Spez. Leitfähigk. K	$\Delta K/\Delta t$ 10^4	Normalität an HCl[1])	$\frac{1}{t_2-t_1} \log \frac{K\infty - K_1}{K\infty - K_2} \cdot 10^4$
0	0.1348	104	0.315	
0.25	0.1374	104		
0.50	0.1400	88		
0.75	0.1422	80	0.332	
1.0	0.1442	52		$280\left(\begin{matrix}\text{von} & \text{bis}\\ t_1=0; & t_2=1\end{matrix}\right)$
1.25	0.1455	40	0.342	
1.50	0.1465	160?		
1.75	0.1505	19		
4	0.1547	46	0.372	
4.5	0.157	27		
6	0.161	21	0.392	$109(t_1=1;\ t_2=6)$
16	0.1820	16		
20	0.1885	15	0.509	$76(t_1=6;\ t_2=20)$
22	0.1915	10		
47	0.2175	0.8		
311	0.2375	2	0.769	
376	0.2510	0.3		
568	0.2560	0.2	0.836	
894	0.2650	0.8		
1278	0.2680	0.2	0.88	
1847	0.2780	0.1	0.917	$5(t_1=20;\ t_2=1857)$
3000	$(K\infty)$ 0.2880		0.955	

[1]) Die HCl-Konzentration ist unter der Annahme berechnet, dass die Leitfähigkeit der Lösung ausschliesslich von Salzsäure herrühre,

Für K_∞ ist der nach 3000 Stunden erreichte Leitfähigkeitswert angenommen, obwohl die Reaktion jedenfalls noch nicht völlig das Gleichgewicht erreicht hatte [1]).

Aus dem Gang der Werte $\Delta K/\Delta t$ ist ersichtlich, dass der Reaktionsverlauf kein sehr regelmässiger war, was teils auf Beobachtungsfehlern, teils auch auf Temperaturschwankungen beruhen mag. Deshalb wurden die Reaktionskoëffizienten auch nur zwischen den Zeiten 0, 1, 6, 20 und 1847 Stunden berechnet. Da diese Koëffizienten, wie man sieht, nicht einmal von konstanter Grössenordnung sind, so ist damit erwiesen, dass die der Koëffizientenberechnung zu Grunde liegenden Annahmen hier ausgeschlossen sind. Der Gleichgewichtszustand enthält also noch erhebliche Mengen von unverändertem $SnCl_4$.

Da nach der Gleichung

$$SnCl_4 + 4H_2O \rightleftharpoons Sn(OH)_4 + 4H^+ + 4Cl^-$$

aus 1 Mol $SnCl_4$ 4 Mol HCl oder 8 Mol H^+ und Cl^- Ionen entstehen (vollständige Dissoziation der Einfachheit wegen

---

ohne Berücksichtigung einer möglichen Komplexsäurebildung (etwa H_2SnCl_6), sowie der das Lösungsmittel ändernden fremden Stoffe: Einflüsse, die sicher vorhanden sind und sämtlich verringernd auf die Leitfähigkeit wirken, so dass die wirklich zersetzte $SnCl_4$-Menge jedenfalls grösser ist, also $^1/_4$ der so berechneten HCl entspricht. Die Zahlen sollen also nur über die Grössenordnung des Zerzetzungsgrades orientieren. Ueber die wirkliche HCl Konzentration vgl. S. 34.

[1]) Der wahre Grenzwert K_∞ bei Zimmertemperatur müsste $K > 0.365$ (cf. S. 11) sein.

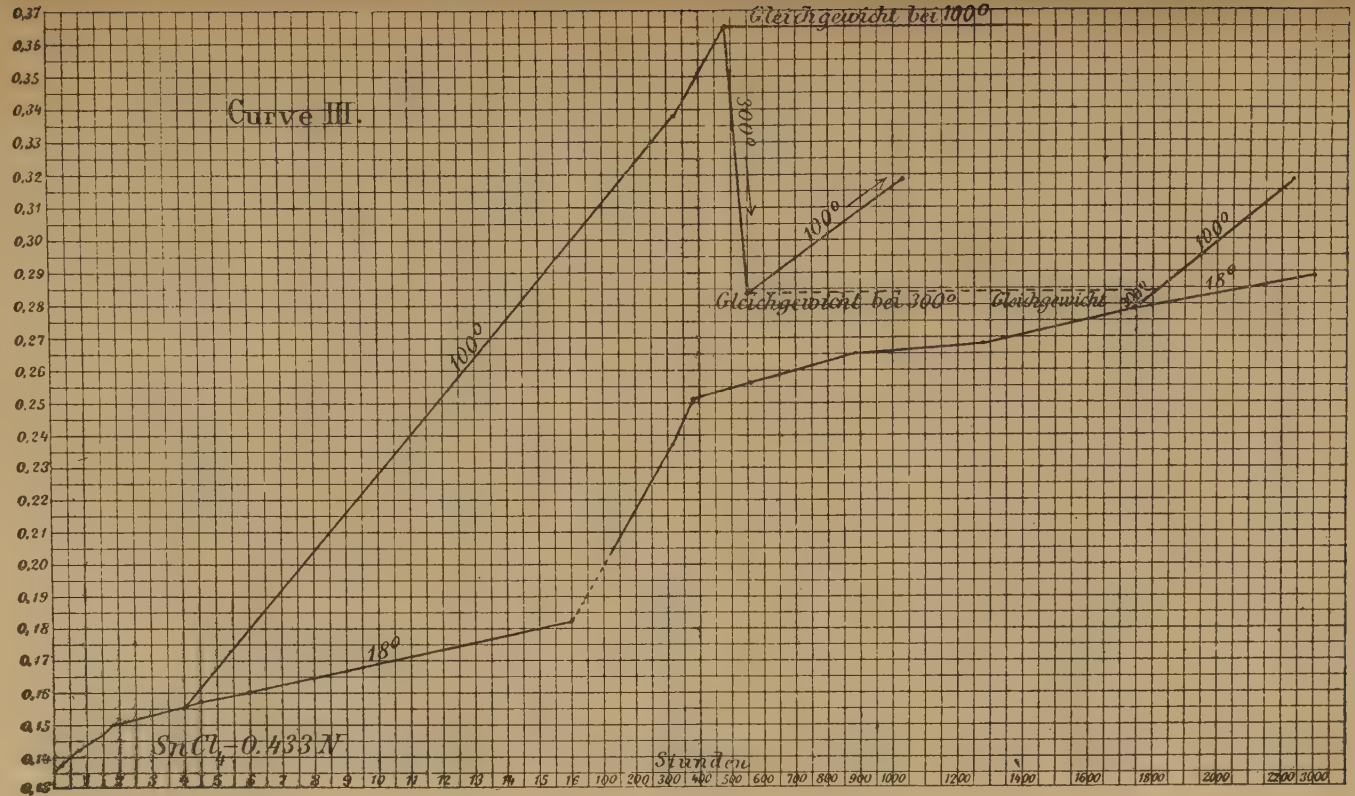
vorausgesetzt), so wäre zu untersuchen, ob eine der Gleichungen

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x) - k_2.(4x)^4$$

oder

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x) - k_2.(8x)^8$$

zur Darstellung des zeitlichen Reaktionsverlaufs brauchbar ist, wobei noch vorausgesetzt ist, dass das Kolloïd $Sn(OH)_4$ sich mit konstanter, aktiver Masse an der Reaktion beteiligt. Dass eine derartige die Gegenreaktion berücksichtigende Gleichung den beobachten Reaktionsverlauf besser darstellt, ist bereits aus den Werten $\Delta x/\Delta t$ zu ersehen; die Integrale dieser Gleichungen sind aber so kompliziert, dass sie nicht zur Berechnung geeignet erscheinen, es zeigt aber auch die Berechnung mittels der Quotienten $\Delta x/\Delta t$ statt der Differentialquotienten dx/dt in den Differentialgleichungen, dass keine von beiden Formeln den Reaktionsverlauf exakt darzustellen vermag, wenn auch eine Annäherung an den Gang der Beobachtungen unverkennbar ist, die bei Benutzung der 8. Potenz von x besser als bei der 4. Potenz ist. Eine ausreichende Uebereinstimmung würde jedoch erst durch eine noch höhere x-Potenz erzielt werden, für welche eine rationelle Deutung nicht vorhanden ist. Es soll deshalb von der Anführung dieser Rechnungen hier Abstand genommen werden; es sei nur darauf hingewiesen, dass der offenbar komplizierte Mechanismus dieser Hydrolyse auf einer Bildung von Komplexmolekeln beruhen könnte, indem z. B.:


Curve III.
Gleichgewicht bei 100°
300°
100°
100°
Gleichgewicht bei 300°
Gleichgewicht bei 18°
100°
18°
$SnCl_4$=0.433 N
Stunden

$$SnCl_4 + 4H_2O + Sn(OH)_4 = 4HCl$$

und

$$2HCl + SnCl = H_2SnCl_6,$$

worüber weiter unten die Rede sein soll.

Mit der Lösung der Tabelle III im Stadium der Leitfähigkeit 0.1547 (4 Stunden) wurden noch folgende Versuche angestellt:

Zur Erreichung eines Gleichgewichtszustandes wurde ein Teil dieser Lösung in Einschmelzrohren auf 100° erhitzt, die Leitfähigkeit änderte sich (bei 18° gemessen) nach

	336	480 stündigem Erhitzen
auf	0.336	0.365

und blieb dann merklich konstant; betrachtet man wiederum die gesamte Leitfähigkeit als von unbeeinflusster HCl herrührend, so würde dieser Gleichgewichtszustand bei 100° entsprechen

HCl 1.314, $Sn(OH)_4$ 0.329, $SnCl_4$ 0.104-norm.

Eine weitere Qualität der Lösung in diesem Gleichgewichtszustande wurde einer erneuten Erhitzung auf 300° unterworfen, wobei die Leitfähigkeit (18°) von 0.365 nach 72 Stunden auf 0.284 gesunken war, was unter den obigen Voraussetzungen berechnet den Konzentrationen

HCl 0.938, $Sn(OH)_4$ 0.235, $SnCl_5$ 0.198-norm.

entsprechen würde.

Jedenfalls ist ersichtlich, und stimmt mit den früheren Schlüssen und Beobachtungen (S. 6—8) überein, dass in

der That das Gleichgewicht bei höheren Temperaturen eine minder weitgehende Zersetzung des $SnCl_4$ erfordert, als bei tieferen, und dass beim Erhitzen eine Rückbildung von $SnCl_4$ bis zum neuen Gleichgewicht thatsächlich erfolgt.

Dementsprechend nahm beim nochmaligen Erhitzen der Lösung des 300°-Gleichgewichts auf 100° die Leitfähigkeit nach 380 Stunden wieder auf 0.3185 zu, näherte sich also wieder sehr merklich dem früheren 100°-Gleichgewichtszustand[1]).

Der vorher erreichte 300°-Zustand wurde überdies noch durch Erhitzen einer Quantität der ursprünglichen Lösung im Stadium nach 47 Stunden (Leitfähigkeit 0.2175) ebenfalls erzielt. Alle diese Versuche beweisen, dass es sich um ausgesprochene, von zwei Seiten erreichbare, und mit der Temperatur in hohem Masse verschiebbare Gleichgewichtszustände handelt.

Um von $Sn(OH_4)$ und HCl ausgehend den Verlauf der $SnCl_4$-Bildung zu studieren, wurden zum Ueberfluse auch noch Versuche mit α-Zinnsäure und Salzsäure verschiedener Konzentrationen ausgeführt. α-Zinnsäure wurde aus $SnCl_4$ durch Fällung mit Marmor gewonnen, gewaschen und bei 100° getrocknet, wonach sie noch 16.5% Wasser über die Formel $Sn(OH)_4$ enthielt, die bei der Abmessung der Mengen in Betracht gezogen wurden.

Die erhaltenen Zahlen beim Erhitzen auf 100° bis zum Gleichgewichtszustand zeigt.

---

[1]) Dass dieser nicht völlig erreicht wurde, dürfte von der Al kaligabe der Einschlussrohre nach so langem Erhitzen herrühren.

Tabelle IV.

(1)	(2)
0.4616 Mol $Sn(OH)_4$ im Liter 1.072-n. HCl ($K_{18}=0.445$), nach $^1/_2$ stünd. Erhitzen auf 100° nicht alles gelöst: $K=0.366$; Leitfähigkeit scheinbar entsprechend 1.314-n. HCl 0.097-n. $SnCl_4$.	0.4616 Mol $Sn(OH)_4$ in 2.432-n. HCl ($K=0.569$): nicht alles gelöst nach 12stünd. Erhitzen auf 100° im Rohr: $K=0.366$; scheinbar 1.314-n. HCl 0.270-n. $SnCl_4$.
(3)	**(4)**
0.4616 Mol $Sn(OH)_4$ in 3.945-n. HCl ($K=0.709$), 12 Std. auf 130°, alles aufgelöst: $K=0.568$; scheinbar 2.432-n. HCl 0.378-n. $SnCl_4$ unverändert nach 24 Stdn. auf 200°- Erhitzung.	0.4616 Mol $Sn(OH)_4$ in 4.187-n. ($K=0.732$) alles gelöst: $K=0.427$; scheinbar 1.616-n. HCl 0.643-n. $SnCl_4$.

Die Leitfähigkeiten nehmen hier natürlich infolge der Bildung von nichtleitendem $SnCl_4$ aus leitender HCl beim Erhitzen ab.

Die Kombination (1) entsprach etwa der Lösung von Tabelle III, da die $Sn(OH)_4$-Mengen hier und die $SnCl_4$-Mengen dort annähernd äquivalent waren, ebenso die Cl-Mengen hier in HCl, dort im $SnCl_4$. In der That sind die Leitfähigkeiten im Gleichgewichtszustand für beide Systeme dieselben (s. S. 20). Das Ergebnis des Versuchs (4) zeigt sehr deutlich, dass die bisher mehrfach benutze Fiktion nicht zutrifft, als sei lediglich HCl der Träger der Leitfähigkeit;

danach könnten zur $SnCl_4$-Bildung im letzteren Fall höchstens $4 + 0.4616$ Mol HCl=1.85 Mol verbraucht werden, während thatsächlich 2.57 Mol verschwunden zu sein scheinen. Diese grosse Differenz ist zweifellos zu einem vorwiegenden Teil durch die Bildung einer komplexen Säure aus HCl und $SnCl_4$ zu erklären: es wirkt jedoch auch die Gegenwart des Nichtelektrolyten $SnCl_4$ rein durch Veränderung des Lösungsmittels — also ohne chemische Wirkung — verschlechternd auf die Leitfähigkeit[1]) also die Menge der HCl scheinbar verringernd, jedoch nach den Arrhenius'schen Daten nicht genügend, als dass dieser Einfluss allein zur Erklärung ausreichte.

Bei den bisherigen Hydrolysen des $SnCl_4$ konnte HCl immer nur in äquivalender Menge mit $Sn(OH)_4$ entstehen, es lässt sich aber aus den oben gemachten Erfahrungen schliessen, dass ein von Anfang angewandter Ueberschuss des Reaktionsprodukts HCl das Gleichgewicht nach geringeren Zersetzungsgraden verschieben, und die Hydrolyse selbst verlangsamen muss.

Folgende Tabelle enthält solche Versuche:

Tabelle V.

(1) **0.364-n. $SnCl_4$ in 0.102-n. HCl** (K = 0.0415).

Std.	18°	50°	100°
0	0.1375	0.1375	0.1375
1	0.1421	0.2132	0.2875
17	0.1754	0.2718	0.3380
24	0.1732	0.2875	0.3390
40	0.1960	0.3000	0.3465

[1]) Arrhenius, Zeitschr. phys. Chem. (1892) 9 487.

(2) **0.341.n. $SnCl_4$ in 1.227.n. HCl** (K=0.348).

Leitfähigkeit sofort (mit der Zeit nicht merklich veränderlich) gesunken auf K = 0.3096 = scheinbar 1.04.n. HCl. bleibt während 100 Std. bei 100° unverändert.

(3) **0.366.n. $SnCl_4$ in 2.451.n. HCl** (K = 0.562).

Leittähigkeit sinkt sogleich auf 0.483 = scheinbar 1.958. n. HCl; unverändert beim Erhitzen.

(4) **0.278.n. $SnCl_4$ in 3.77.n. CHl** (K = 0.655).

Leitfähigkeit sinkt auf 0.515 = scheinbar 2.232.n. HCl; bleibt bei 50° und 100° unverändert.

Versuch (1) giebt von den HCl-freien Versuchen in Tabelle II wegen der geringen HCl-Konzentration nur unwesentliche Abweichungen, sowohl in der Reaktionsgeschwindigkeit, wie im Endzustand, der jedoch nicht völlig errreicht wurde. Bei den Systemen (2)—(4) trat der Endzustand sofort ein, wenigstens konnte selbst nach (Monate) langem Stehen keine Veränderung der Leitfähigkeit konstatiert werden. Dagegen ist die Leitfähigkeit gegen die der verwendeten HCl-Konzentration ganz erheblich verkleinert, was sich auf folgende Einflüsse zurückführen könnte:

Erstens können nach der Gleichung $2H^+ + 2Cl^- + SnCl_4 = (H^+)_2SnCl_6)^{--}$ aus 4 Ionen ($2H^+$, $2Cl^-$) nur 3 Ionen ($2H^+$, $SnCl_6^{--}$) entstehen, welche die Elektrizität leiten, zweitens wandert wahrscheinlich das eine komplexe Anion ($SnCl_6$) langsamer als jedes der einfachen Cl^--Ionen und drittens bewegen sich die Ionen in einem Nichtelektrolyten ($SnCl_4$ und $Sn(OH)_4$) enthaltenden, also stärker widerstehenden Medium als Wasser.

Die plötzliche grosse Verschlechterung des Leitvermögens kann nicht wohl einem anderen Grunde, als einer solchen Komplexbildung zugeschrieben werden.

Um hierüber weiteren Aufschluss zu gewinnen, wurde das entsprechende, komplexe Salz des Natriums in Lösung untersucht, da nach bekannten Erfahrungen zu erwarten war, dass der Zerfall des komplexen Ions in einem Salz geringer als bei der Säure sei[1]).

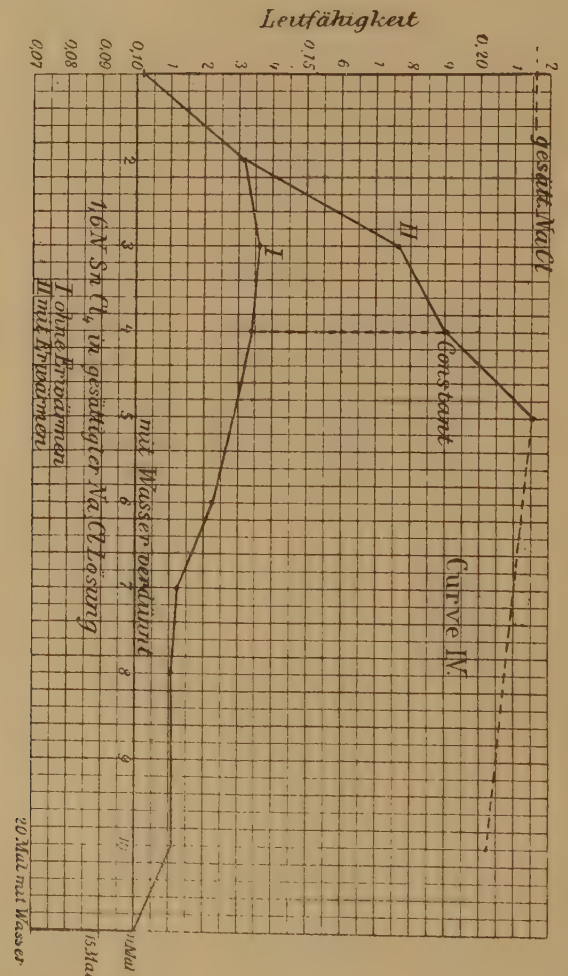
Tabelle VI.

(1) Gesättigte NaCl-Lösung (K = 0.216) + 1.6-n. $SnCl_4$ (K = 0.120),[2] Verdünnt auf das n-fache Volum mit Wasser.

n =	K gleich nach Mischung	K nach längerem Erhitzen
1	0.102	0.102
2	0.132	0.132
3	0.137	0.177
4	0.134	0.190
5	0.129	0.216
6	0.123	—
7	0.112	—
8	0.1105	—
10	0.1105	0.2025
	0.101	—
15	0.090	—
20	0.070	—

[1]) Ueber die Gründe hierfür siehe Abegg und Bodländer, Z. anorg. Chem. 20, 453; insbes. 480.

Setzt man $SnCl_4$ zu einer gesättigten NaCl-Lösung, so scheidet sich ein Teil des NaCl ab, während alles Sn in Lösung bleibt[1])



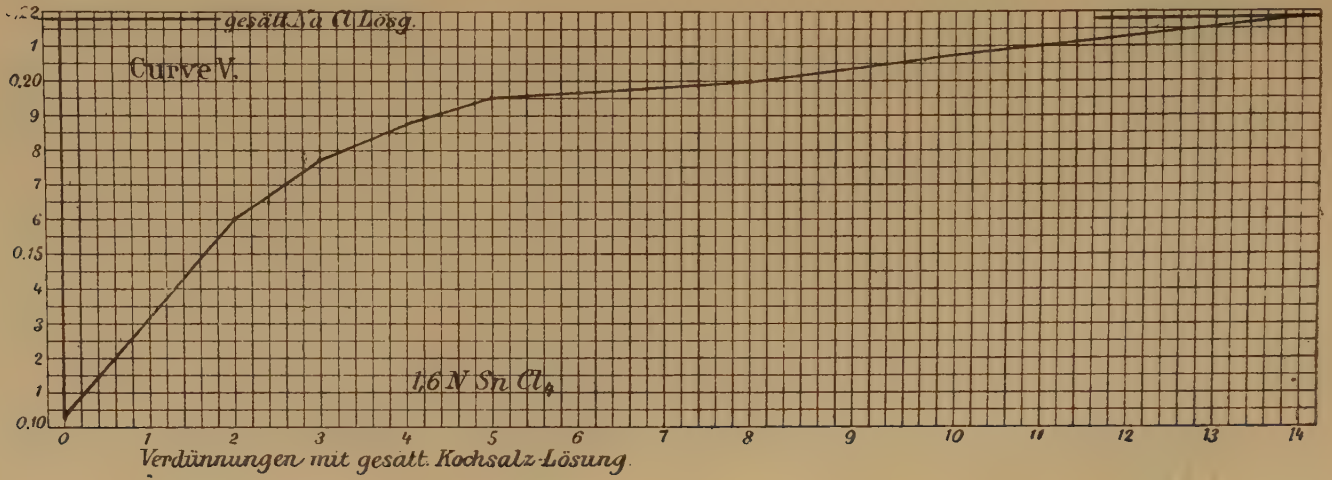
[1]) 100 ccm einer mit NaCl gesättigten Lösung bei 18° enthalte neben 18.5 g $SnCl_4$ = 0.71.norm. nur 23.4 g NaCl = 4. norm., neben

Diese an NaCl gesättigte Sn-haltige Lösung zeigt beim Verdünnen mit gesättigter NaCl-Lösung kein Anzeichen von Hydrolyse, sondern eine regelmässige Annäherung des Leitvermögens an das der gesättigten NaCl-Lösung. Beim Verdünnen mit Wasser dagegen äussert sich die Hydrolyse in sehr auffälliger Weise durch ein rapides Ansteigen der spezifischen Leitfähigkeit, die derart wirkt, dass eine 5 fach verdünnte Lösung mehr als das doppelte Leitvermögen der Ausgangslösung besitzt, und die etwa 11 fach verdünnte noch dieselbe Leitfähigkeit, wie die erste zeigt. Die vorstehende Tabelle VI enthält diese Beobachtungen.

(2) Lösung wie (1), verdünnt mit gesättigter NaCl-Lösung.

n =	K gleich nach Mischung	K nach längerem Erhitzen
1	0.102	—
2	0.160	—
3	0.1775	—
4	0.188	—
5	0.195	—
6	0.196	—
8	0.200	—
10	0.207	—
8	0.216	—

4.16 g $SnCl_4$ = 1.6.norm. nur noch 16.6 g NaCl = 2.84.norm.; während eine $SnCl_4$-freie gesättigte Lösung 31.7 g = 5.42.norm. NaCl enthält. Die Analysen der Lösungen wurden durch Ausfällen und Auswaschen des NaCl mit Alkohol erhalten.


gesätt. Na Cl Lösg.
Curve V.
1,6 N Sn Cl4
0.20
0.15
0.10
0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14
Verdünnungen mit gesätt. Kochsalz-Lösung

Während die Verdünnungen der $NaCl + SnCl_4$-Lösung mittels gesättigter NaCl-Lösung (2) die Leitfähigkeit von dem Anfangswert K=0.102 ganz regelmässig, und wie zu erwarten demjenigen der verdünnenden Flüssigkeit K = 0.216 zuführen, macht sich eine abnorme Wirkung beim Wasser (1) auffällig bemerkbar: es wird nämlich die die Leitfähigkeit vermindernde Verdünnung erheblich überkompensiert durch eine Hydrolyse, welche aus dem anelektrolytischen $SnCl_4$ elektrolytisch leitende Zersetzungsprodukte erzeugt, und zwar soweit, dass erst bei mehr als 10 facher Verdünnung die spezifische Leitfähigkeit unter den Anfangswert herabgeht. Da z. B. bei der 10 fachen Verdünnung der ursprünglichen Lösung in der Volumeinheit nur noch $^1/_{10}$ des zuerst vorhandenen NaCl vorhanden ist, so müssen die übrigen $^9/_{10}$ der anfänglichen Leitfähigkeit von den hydrolytischen Produkten, also wesentlich der Salzsäure herrühren. Man kann sich von den Verhältnissen folgende Vorstellung bilden, bei welcher die von den Vorgängen nicht berührten Na^+-Ionen ausser Betracht bleiben können.

1. 2 Cl-Ionen bilden mit $SnCl_4$ komplexe, zweiwertige Ionen $[SnCl_6]^{--}$, deren Existenz durch das Bestehen der festen Salze (z. B. Na_2SnCl_6) bewiesen wird.

Da für diese Komplexionenbildung offenbar die Gleichung gilt:

$$2Cl' + SnCl_4 \rightleftarrows [SnCl_6]'',$$

so muss gemäss dem Guldberg-Waage'schen Gesetze eine Gleichgewichtsbedingung bestehen, welche die Konzentrationen c dieser drei Stoffe in die Beziehung

$$c_{SnCl6''} = k.\, c_{Cl}{}^2 \cdot c_{SnCl4} \quad \text{oder} \quad \frac{c_{SnCl6''}}{c_{SnCl4}} = k.c_{Cl}{}^2 \qquad (1)$$

bringt, worin k eine Konstante bedeutet.

Die Beziehung besagt also, dass die pro Molekel $SnCl_4$ gebildete Quantität von Complexionen $SnCl_6''$ proportional dem Quadrat der Cl'-Ionenkonzentration ist.

Bei Abnahme der Cl'-Konzentration (bei Wasserverdünnung) nimmt also die Spaltung der Komplexe in $SnCl_4$ und $2Cl'$ rapide zu.

Die Leitfähigkeitsverschlechterung von NaCl-Lösungen durch $SnCl_4$-Zusatz ist demnach bedingt

a) durch teilweise Bildung eines weniger beweglichen Komplexions ($SnCl_6''$) aus zwei beweglicheren Ionen Cl',

b) durch die Aenderung des Mediums, welche durch das im Gleichgewicht freie, nicht im Komplex befindliche $SnCl_4$ herbei geführt wird.

2. Das beim Verdünnen freiwerdende $SnCl_4$ unterliegt der Hydrolyse, wahrscheinlich nach der Gleichung

$$SnCl_4 + 4H_2O \rightleftarrows Sn(OH)_4 + 4H' + 4Cl',$$

welche die Gleichgewichtsbedingungen ergiebt:

$$c_{SnCl_4} = k' \cdot c_{Sn(OH)_4} \cdot c_H{}^4 \cdot c_{Cl'}{}^4, \qquad (2)$$

da cH_2O als nahe konstanst geltend darf.

Diese Gleichung zeigt, dass die Hydrolyse des $SnCl_4$ mit der Abnahme der Cl'-Konzentration rapide zunimmt.

Eliminieren wir aus (1) und (2) das für die Leitfähigkeit nur sekundär (cf. 1. b) in Betracht kommende $SnCl_4$, so wird

$$c_{SnCl_6''} = K \cdot c_{Sn(OH)_4} \cdot c_H{}^4 \cdot c_{Cl'}{}^6. \qquad (3)$$

Berücksichtigt man nun, dass die Konzentrationen gleich Mol/Volum, also umgekehrt proportional dem Volum v sind, so zeigt Gleichung (3), dass — die Konzentration der Zinnsäure als Niederschlag, oder Kolloïd gelöst, konstant angenommen — die Konzentration der Komplexionen $SnCl_6$ umgekehrt proportional der 10. Potenz der Verdünnung v ist, was zunächst qualitativ den aus der Leitfähigkeitszunahme hervorgehenden ungeheuren Fortschritt der Hydrolyse bei Verdünnung zu erklären geeignet ist.

Um die vorstehenden Gleichungen nun quantitativ zu bestätigen, ist es notwendig, sich über die Konzentrationen der einzelnen Komponenten des Gleichgewichts Kenntnis zu verschaffen. Versuche dazu sind im folgenden begonnen worden.

Da die Leitfähigkeiten günstigen Falles über die Konzentrationen der Ionen Aufschluss geben können, wozu aber die einzelnen Wanderungsgeschwindigkeiten und deren Beeinflussung durch die vorhandenen anelektrolytischen Molekeln ($SnCl_4$ und $Sn(OH)_4$) bekannt sein müssten, was nicht der Fall und auch schwer zu erreichen ist, so schien es zunächst von Wert, durch Gefrierpunktserniedrigungen die Gesamtzahl der Molekeln (einschliesslich der Ionen) zu ermitteln, und ferner die Konzentrationen möglichst vieler der einzelnen Molekel- resp. Ionengattungen durch spezielle Methoden festzustellen. So wurde vorläufig über die Konzentration der $H^{\cdot}$-Ionen durch Methylacetatkatalyse Aufschluss gesucht.

Es ergab:

0.433-n.$SnCl_4$-Lösung (Siehe Tabelle III) im Stadium 16-stündiger Zersetzung, K = 0.182, scheinbar = 0.471-n.HCl, Gefrierpunktserniedrigung gegen Wasser $\Delta = \mathbf{3.43^0}$.

Rechnet man mit dem scheinbaren HCl-Gehalt (der sich aus der Leitfähigkeit für reine HCl berechnet ergiebt), so erniedrigt

0.471-n. HCl[1]) um . . . . . 1.743°;

an anderen Molekeln enthält die Lösung:

$SnCl_4$ 0.433—¼.0.471 = 0.315;

für das $SnCl_4$ würde also die Erniedrigung 0.315. 1.85° = 0.584°;

zusammen für $SnCl_4$ und HCl also . . . . . 2.33°.

Die Differenz von 1.1° gegen die wirkliche beobachtete Gefrierpunktserniedrigung müsste also auf Rechnung der 0.118 Mol. $Sn(OH)_4$ kommen, was offenbar unmöglich ist, da dieselbe als Kolloïd jedenfalls garnicht merklich zur Gefrierpunktserniedrigung beiträgt.

Die jedenfalls vorhandene Komplex-Ionenbildung ist hier garnicht in Rechnung gezogen, sie würde offenbar noch geringere Depressionen verlangen, also noch weniger mit dem Experiment vereinbar sein; man darf also zunächst vermuten, dass in diesen verhältnismässig verdünnten Lösungen die Bildung von Komplex-Ionen in sehr geringer Menge erfolgt.

Wir rechnen also weiter mit der Annahme, dass im wesentlichen die Hydrolyse aus $SnCl_4$ nur HCl und $Sn(OH)_4$ bildet, von denen letzteres als Kolloïd auf die Gefrierpunkte nicht erniedrigend wirkt. Wir machen nun die weitere plausible Annahme, dass die beobachtete Leitfähigkeit zwar lediglich von HCl herrührt, jedoch durch die anwesenden Nichtelektrolyte auf $\frac{1}{x}$ des für reine HCl gültigen Wertes

[1]) Nach Roloff, Zeitschr. phys. Chem. (1895) 18, 575.

vermindert ist; dann würde in der eben betrachteten Lösung die Normalität der HCl statt 0.471 zu x. 0.471 zu veranschlagen sein, und die Gefrierpunktsdepression von

$$3.43^0 = \underbrace{1.743^0 . x}_{HCl} + \underbrace{\left[0.433 + \frac{x.0.471}{4}\right].1.85^0}_{SnCl_4}$$

sich berechnen; hieraus lässt sich x berechnen, und ergiebt sich zu 1.34, d. h. also die in der hydrolysierten $SnCl_4$-Lösung befindliche HCl müsste um 34% schlechter leiten als reine HCl von gleicher Konzentration.

Man muss nun voraussetzen, dass in den weiteren Zersetzungsstadien derselben $SnCl_4$-Lösung annähernd dieselbe Beeinflussung der HCl-Leitfähigkeit vorhanden sei; dies lässt sich durch analoge Berechnung einer Gefrierpunktsdepression in einem weiteren Stadium dieser $SnCl_4$-Lösung prüfen. Es war nämlich nach 47-stündiger Hydrolyse (siehe Tabelle III), K=0.2175, für die scheinbare 0.577-n. HCl Δ=3.96° bestimmt worden. Es müsste demnach

$$3.96^0 = \underbrace{2.125^0 . x}_{HCl\,^1)} + \underbrace{\left[0.433 - \frac{x.0.577}{4}\right]1.85^0}_{SnCl_4.}$$

Hieraus wird x=1.32, also in bester Uebereinstimmung mit dem vorher gefundenen 1.34.

Man darf also mit ziemlicher Sicherheit die mit dem Mittelwert 1.33 multiplizierten HCl-Konzentrationen, wie sie die Leitfähigkeiten der 0.433-n. $SnCl_4$-Lösung, als HCl in

---

[1]) Interpoliert aus den Werten von Roloff, l. c. S. 576

reinem Wasser berechnet, ergeben, als die wahren HCl-Konzentrationen annehmen. Derselbe Wert 1.33 ergiebt sich natürlich auch, wenn man die Differenz beider obiger Gefrierpunkte $3.96^0 - 3.43 = 0.53$ als durch die HCl-Zunahme bedingt betrachtet: da die molekulare Erniedrigung von $HCl = 2 \cdot 1.85^0 = 3.7^0$ ist, so entsprechen 0.53^0 Depression $\frac{0.53^0}{3.7^0} = 0.143$ Mol HCl, während die Leitfähigkeit nur $0.577 - 0.471 = 0.106$ Mol anzuzeigen scheint. $\frac{0.143}{0.106} = 1.35$.

Aus der Uebereinstimmung der gefundenen Faktoren dürfen wir den für die weitere Erforschung wichtigen Schluss ziehen, dass äquivalente Mengen von $SnCl_4$ und $Sn(OH)_4$ die Leitfähigkeit in gleichem Masse beeiuflussen, und zwar im vorliegenden Falle, für 0.433 Mol Sn in Lösung, eine Verminderung der Leitfähigkeit auf das $\frac{1}{133} = 0{,}75$ fache hervorbringen. Es ist von Interesse, diese Leitfähigkeitsbeeinflussung mit den Daten von Arrhenius[1]) zu vergleichen: Um die Anzahl Volumprozente $SnCl_4$ einer 0.433-n. $SnCl_4$-Lösung zu ermitteln, die also 69.6 g $SnCl_4$ im Liter, also etwa 7 g in 100 ccm enthält, ist die Kontraktion beim Mischen von $SnCl_4$ und H_2O strenggenommen zu berücksichtigen, da dieselbe bei ca. 7%-Lösung jedoch weniger als 2% des Volums beträgt, so darf mit der gleichen Unsicherheit der Volumgehalt der 0.433-n. $SnCl_4$-Lösung $= 6.96 \cdot 0.448$ ccm. $= 3.12$ ccm in 100 ccm der Lösung gesetzt werden ($0.448 =$ Volum von 1 g $SnCl_4$)[2]). Unsere Lösung enthält

---

[1]) Arrhenius, Zeitschr. phys. Chem. (1892) **9**, 487.

[2]) Siehe Dammer, Handbuch II, 1, 664.

demnach 3.1 Vol.-Prozent. Bezeichnet man, wie Arrhenius, mit a den spezifischen Koëffizienten des Nichtleiters, welcher bei x Volumprozentgehalt desselben die Leitfähigkeit K des Elektrolyten durch diejenige K_0 des Nichtleiter-freien Elektrolyten

$$K = K_0 (1 - a.x)$$

darstellt, so haben wir $\frac{K}{K_0} = 1 - a.x$ hier $0.75 = 1 - 3.Iv$ zu setzen, woraus

$$a = 0.080$$

folgt.

Diese Zahl ist im Vergleich zu den von Arrhenius für die verschiedensten organischen Nichtleiterzusätze gefundenen a-Werten auffallend gross; dieselben sind alle nahezu gleich 0.016, also würde $SnCl_4$ etwa 5 fach so stark erniedrigend auf die Leitfähigkeitwirken. Die Annahme, diese starke Erniedrigung auf Komplex-Ionenbildung zu schieben, führt jedoch, wie oben gezeigt, bei den Gefrierpunktsbeobachtungen auf Unwahrscheinlichkeiten.

Vermittelst des gefundenen Faktors 1.33 berechnet sich aus Tabelle III die nach 3000-stündiger Hydrolyse erreichte HCl-Konzentration zu $1.33 \cdot 0.955 = 1.27$-normal, während aus 0.4334-n. $SnCl_4$ bei völliger Hydrolyse 1.73-n. HCl entstehen würde. Das Gleichgewicht der Hydrolyse ergiebt sich also auch hieraus — übereinstimmend mit den anderweitigen Befunden — als beträchtlich entfernt von vollständiger Zersetzung des $SnCl_4$.

Zur Festellung der $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration in den verschiedenen $SnCl_4$-haltigen Lösungen wurden die Geschwindigkeiten von Methylacetatkatalysen gemessen. Diese Messungen

können selbst dann zur H'-Ionenanalyse Verwendung finden, wenn deren Konzentration im Laufe der Hydrolyse variiert, es muss nur die Geschwindigkeit der Hydrolyse gering gegen diejenige der Katalyse sein[1]), so dass die Aenderung der H'-Konzentration während des Verlaufs der Katalyse annähernd vernachlässigt werden kann.

Die folgenden Versuche wurden derart angestellt, dass einer bekannten Menge der Lösung wenig ($<5\%$) Methylacetat zugesetzt (um das Medium durch den Zusatz nicht wesentlich zu ändern), und durch Titration die Zunahme des Säuretiters mit der Zeit ermittelt wurde.[2])

Die Geschwindigkeitskonstante für die bekannte (=1.44-norm.) H'-Konzentration[3]) einer 2.22-norm. HCl wurde in einem Parallelversuch, wie die andern bei 20°, ermittelt, sie ergab sich zu 0.0048.

Da die Versuche nicht auf grosse Genauigkeit Anspruch machen wollen, sondern über die H'-Konzentrationen nur annähernden Aufschluss verschaffen sollten, so werden sie

---

[1]) Falls das Gesetz der Hydrolysegeschwindigkeit, also die Variation der H'-Ionen mit der Zeit bekannt wäre, so könnte natürlich die Katalyse auch für schnell sich hydrolysierende $SnCl_4$-Lösungen mit Einsetzung der variablen H-Konzentrationen berechnet werden.

[2]) Bei der Titration erhält man ausser der dem Ester entstammenden Essigsäure, sowohl die freie, wie die in $SnCl_4$ vorhandene HCl.

[3]) Die H'-Konzentration 1.44 dieser HCl-Lösung ist aus der Leitfähigkeit (siehe Kohlrausch und Holborn, l. c.) berechnet; da aber in so hochkonzentrierten Lösungen wegen geringeren Reibungswiderstandes Ionenkonzentration und Leitfähigkeit höchst wahrscheinlich nicht mehr proportional sind, so ist 1.44 als ein oberer Grenzwert zu betrachten.

im folgenden nicht explicite wiedergegeben, sondern nur der Mittelwert k der Katalysierungskonstante angeführt, sowie unter H· die als $\frac{1.44\ k}{0.0048}$ berechnete Konzentration der H·-Ionen.

Die Katalysierungskonstanten k sind $\frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$, worin die Katalysierungsdauer t in Minuten, log der dekadische Logarithmus, a die zersetzbare, x die nach t Minnten zersetzte Menge Methylacetat bedeutet.

Tabelle VII.

	k	H·	$H_{max.}$	
2.22-n. HCl (K=0.555)	0.0048	1.44	—	
0.433-n. $SnCl_4$ (K=0.288) (Tabelle III)	0.0020	0.61	1.73	(1)
0.0864-n. S Cl_4 (K=0.106)	0.0011	0.33	0.35	(2)
2.451-n. HCl+0.366-n. $SnCl_4$ (K=0.483)			(1.5+1.46=)	
(Tabelle V)	0.0035	1.05	2.96	(3)
1.019-n. NaCl+1.1-n. $SnCl_4$ (K=0.224)	0.0040	1.2	4.4	(4)
$^1/_{10}$ (1.6-n. $SnCl_4$ in gesättigter NaCl) =0.28-n. NaCl+0.16-n. $SnCl_4$ K=0.1105) Tabelle VI)	0.0010	0.30	0.64	(5)
$^1/_1$ (1.6-n. $SnCl_4$ in gesättigter NaCl) =2.8-n. NaCl+1.6-n. $SnCl_4$ (K=0.102) (Tabelle VI)	0.0002	0.06	6.4	(6)

Nimmt man die aus $SnCl_4$ entstehende HCl — was für eine Annäherungsrechnung genügt — als vollständig dissoziiert an, so berechnen sich für vollständige Hydrolyse die unter $H·_{max.}$ bezeichneten maximalen, möglichen H·-Konzentrationen. Der Vergleich dieser und der nach den Ergeb-

nissen der Katalysen wirklich vorhandenen H·-Ionen lehrt zunächst [(1) und (2)], dass in verdünnten $SnCl_4$-Lösungen die Hydrolyse relativ weiter geht, als in konzentrierten, ferner [(3), (4), (5,) (6)], dass die Hydrolyse durch überschüssige Cl·-Ionen zurückgedrängt wird, und zwar um so mehr, je grösser das Verhältnis Cl:Sn wird, wie nach Gleichung (2) S. 30 zu erwarten ist.

Ein sehr merkwürdiges Ergebnis liefert (3): Die H·-Konzentration erscheint hier derartig gering, wie sie nach der angewandten HCl garnicht sein könnte; denn selbst wenn $SnCl_4$ garnicht hydrolisiert würde, müsste die H·-Konzentration die der 2.45-norm. HCl entsprechende, d. i. 1.5-norm. sein: sie findet sich erheblich geringer, nämlich 1.05-norn. Die Annahme, dass sich die Complexsäure H_2SnCl_6 gebildet habe, ist nicht ausreichend, denn erstens blieben dann immer noch 1.7 Mol. HCl frei, deren H·-Ionenkonzentration die gesamte beobachtete erreichen müsste, und zweitens ist nicht einmal anzunehmen, dass die Komplexsäure völlig undissoziiert sei, vielmehr ist dieselbe als stark dissoziiert vorauzusetzen, da ihr Anion nach Abegg und Bodländer[1]) stärker elektroaffin als Cl' sein muss.

Man wird also zu der nicht unwahrscheinlichen Annahme gedrängt, dass die anwesenden Nichtelektrolyte die Dissoziation der Säure stark vermindern, es müsste sonst — was für die Brauchbarkeit der Katalyse zur Feststellung der H·-Konzentration in unseren Systemen verhängnissvoll wäre — die Katalysierungsgeschwindigkeit bei Gegenwart von $SnCl_4$ oder $Sn(OH)_4$ sehr erheblich von der in anderen Lösungen verschieden, und zwar verlangsamt verlaufen.

[1]) Abegg und Bodländer, Zeitschr. anorg. Chem. (1899) 20 475

Die vorliegenden Untersuchungen bieten zur Entscheidung dieser Fragen noch keine sichere Handhabe, so dass die angestrebte vollständige Kenntnis der Konstitution der $SnCl_4$-Lösungen noch bei weitem nicht erreicht ist.

Ich glaubte dennoch die bisher erhaltenen Ergebnisse in dieser Richtung schon jetzt veröffentlichen zu dürfen, weil mich äussere Umstände für einige Zeit an der beabsichtigten Fortsetzung dieser Untersuchung verhindern, und mehr noch, weil doch immerhin einiges Neue und, wie ich hoffen darf, nicht Uninteressante über das Wesen der $SnCl_4$-Lösung sich ergeben hat.

Es ist der Nachweis erbracht, dass $SnCl_4$ in Wasser einer zeitlich bequem messbaren Hydrolyse unterliegt; dass diese Hydrolyse zu einem Gleichgewichtszustande zwischen $SnCl_4$, $Sn(OH)_4$, HCl, H_2SnCl_6 und H_2C führt; dass dieses Gleichgewicht sich mit der Temperatur in einem Sinne verschiebt, welcher aus der Lösungs-, resp. Hydrolisierungswärmetönung thermodynamisch sich voraussehen liess; dagegen haben die Konzentrationsbestimmungsversuche der einzelnen am Gleichgewicht beteiligten Molekelgattungen mittels Gefrierpunkterniedrigungen und Methylacetatkatalyse noch nicht zu sicheren Ergebnissen geführt. Auch die Auffindung von Lösungen, deren Leitfähigkeit durch Verdünnung bis zum 11fachen Volumen nicht abnimmt, bei geringeren Verdünnungen sogar bis aufs Doppelte ansteigt, dürfte nicht ohne Interesse sein.

Lebenslauf.

Ich Wladimir von Kowalevsky bin geboren am 6. Januar 1872 in Kieff (Russland). Meinen ersten Unterricht erhielt ich durch meinen Vater A. O. Kowalevsky, Professor und Akademiker der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften in Petersburg. Nachher studierte ich am klassischen Gymnasium in Odessa, wo ich im Jahre 1891 die Reifeprüfung bestand. Im Jahre 1891 wurde ich Student der Naturwissenschaftlichen Facultät der Kaiserlichen Universität in Petersburg. Während des Sommersemesters 1893 studierte ich in Heidelberg, wo ich Professor V. Meyer's Vorlesungen besuchte und dessen Chemisches Prakticum durchmachte. Im Jahre 1895 bestand ich das Staatsexamen an der Petersburger Universität mit dem Prädikat erster Ordnung. 1898 besuchte ich in Göttingen die Vorlesungen und das Physikalische Prakticum von Professor W. Nernst. Seit 1898 war ich Assistent der Chemie am Berginstitut Kaiserin Katharina II. zu Petersburg.

Während dieser Zeit arbeitete ich zwei Sommersemester (1899 und 1900 Ferienzeit des Petersburger Instituts) bei Herrn Professor Dr. R. Abegg in Breslau. Meine bisherigen wissenschaftlichen Arbeiten sind folgende:

1) „Ueber Atomvolum und Atomrefraktion des Phosphors in Phosphorigsäure-chlorür-Estern einiger Alkohole“ Journal Russ. Chem. Ges. 23. 1895.

2) „Ueber die Veränderungen der Reizbarkeit der Muskeln unter dem Einfluss des Gleichstroms“. Travaux de la Société Imperiale des Natur. de St. Petersburg XXVII T 3.

3) „Ueber wässerige Zinnchloridlösung“. Zeits. f. Anorg. Chemie B. XXIII 1900.

4) „Ueber das Verhalten einiger dem Zinnchlorid anologer Halogenverbindungen der Kohlenstoffgruppe.“ Zeits. f. Anorg. Chemie 1901.

Thesen.

1) Die elektrochemische Natur der Elemente der Kohlenstoffgruppe ist nicht einheitlich, sondern Teils elektropositiv, teils elektronegativ.

2) Die technische Darstellung der Salpetersäure aus ihren Elementen kann von ähnlicher Wichtigkeit werden, wie die katalytische Schwefelsäurefabrication.

3) Die Verbindungen des Sauerstoffs nötigen dazu demselben mehr als zwei Valenzen zu erteilen.

Wladimir v. Kowalevsky.